

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-104916

(P2003-104916A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 1/26		C 0 7 C 1/26	3 K 0 0 7
1/28		1/28	4 H 0 0 6
1/32		1/32	4 H 0 3 9
13/62		13/62	
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 71 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-195651(P2002-195651)

(22) 出願日 平成14年7月4日(2002.7.4)

(31) 優先権主張番号 特願2001-203926(P2001-203926)

(32) 優先日 平成13年7月4日(2001.7.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 藤田 徹司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 荒 健輔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 荒 健輔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

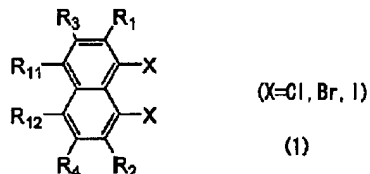
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペリレン誘導体の合成方法、ペリレン誘導体、および有機EL素子

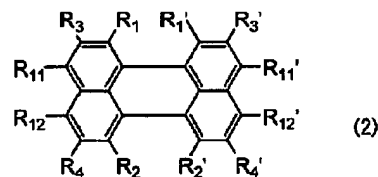
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分な収率が得られ、製造効率の優れたペリレン誘導体の製造方法、およびこの製造方法により得られたペリレン誘導体とそれを用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をカプリングし、



[R1~R4, R11およびR12は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基等を表し、R1~R4, R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。] 式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する。



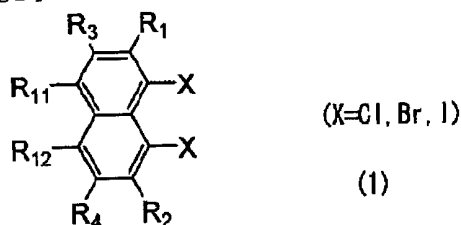
[R1' ~R4', R11' およびR12' は、式(1)におけるR1~R4, R11およびR12と同義である。R1~R4, R11およびR12とR1' ~R4', R11' およびR12' は同一でも異なってもよい。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペリレン誘導体を得るにあたり、出発物質をハロゲン化し、このハロゲン化した部位をカップリングするか、ハロゲン化した出発物質と、ボロン化した出発物質を用い、これらハロゲン化、ボロン化した部位をスズキカップリングするか、これらを併用するペリレン誘導体の合成方法。

【請求項2】 下記式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をカップリングし、

【化1】

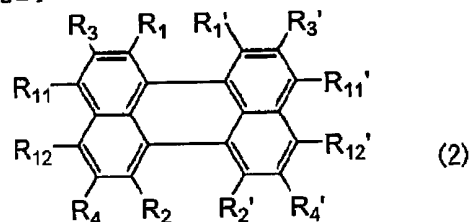


〔上記式(1)中、R1～R4, R11 および R12 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOM1}$ 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-\text{COM2}$ 基(基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11 および R12 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あ

るいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11 および R12 と同様である。〕

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

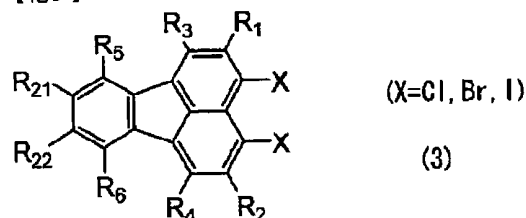
【化2】



〔上記式(2)中、R1'～R4', R11' および R12' は、式(1)におけるR1～R4, R11 および R12 と同義である。R1～R4, R11 および R12 と R1'～R4', R11' および R12' は同一でも異なってもよい。〕

【請求項3】 下記式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体をカップリングし、

【化3】



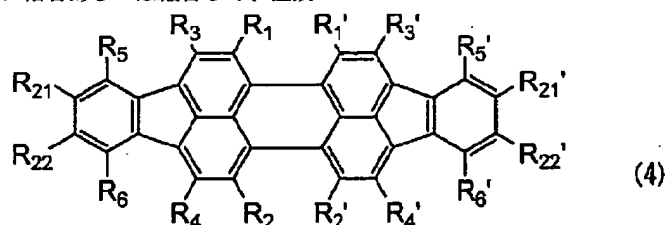
〔上記式(3)中、R1～R6, R21 および R22 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOM1}$ 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-\text{COM2}$ 基(基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R6, R21 および R22 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あ

を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換

している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化4】

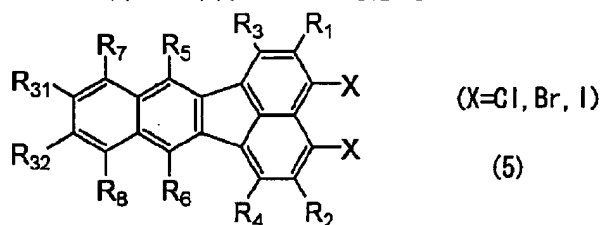


【上記式(4)中、 $R1' \sim R6'$ 、 $R21'$ および $R22'$ は、式(3)における $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ と同義である。 $R1 \sim R6$ 、 $R21$ および $R22$ と $R1' \sim R6'$ 、 $R21'$ および $R22'$ は同一でも異なっ

ていてもよい。]

【請求項4】 下記式(5)で示される3, 4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体をカプリングし、

【化5】

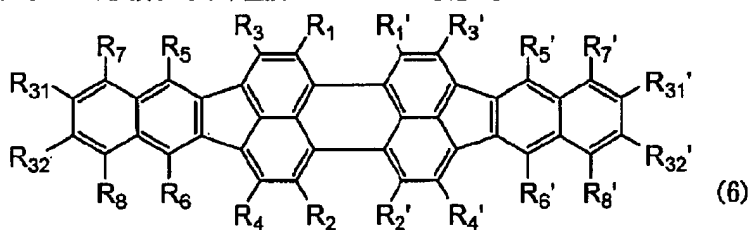


【上記式(5)中、 $R1 \sim R8$ 、 $R31$ および $R32$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基 (基中、 $M1$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリ

ール基を表す)、 $-COM2$ 基 (基中、 $M2$ は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、 $M3$ は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R1 \sim R8$ 、 $R31$ および $R32$ から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化6】



【上記式(6)中、 R_1' ~ R_8' , R_{31}' および R_{32}' は、式(5)における R_1 ~ R_8 , R_{31} および R_{32} と同義である。 R_1 ~ R_8 , R_{31} および R_{32} と R_1' ~ R_8' , R_{31}' および R_{32}' は同一でも異なってもよい。】

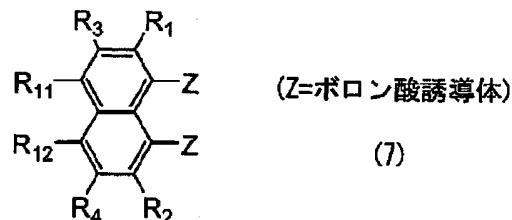
【請求項5】 前記カップリング反応は、触媒を用いてホモ、またはヘテロカップリングする請求項1~4のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

【請求項6】 前記触媒はNi, Pd, Pt, Fe, Co, RuおよびRhのVIII族、またはIB族元素のいずれか1種または2種以上を有するか、これらの元素とCuとの2種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触媒、あるいは金属化合物である請求項5のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項7】 前記触媒はNiCl₂ (dppe)またはNiCl₂ (dppp)か、またはNi(COD)₂である請求項5または6のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項8】 請求項2の式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式(7)で示さ

れるナフチル-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、
【化7】

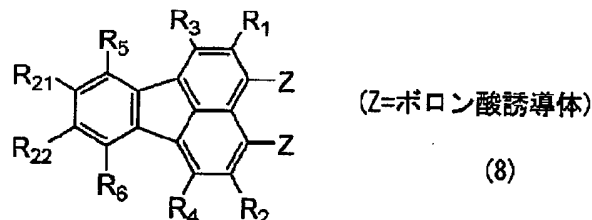


【上記式(7)中、 R_1 ~ R_4 , R_{11} および R_{12} は式(1)のものと同義である。】

スズキカップリングにより式(2)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項9】 請求項3の式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノ-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【化8】



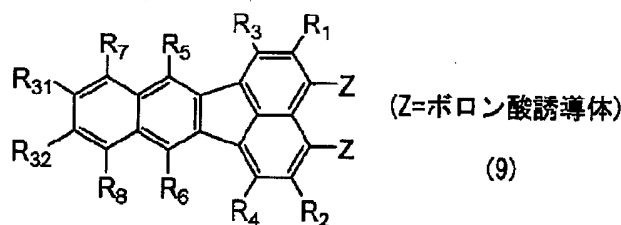
【上記式(8)中、 R_1 ~ R_6 , R_{21} および R_{22} は式(3)のものと同義である。】

スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項10】 請求項4の式(5)で示される3, 4-

ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体と、下記式(9)で示されるジベンゾフルオランテノ-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【化9】

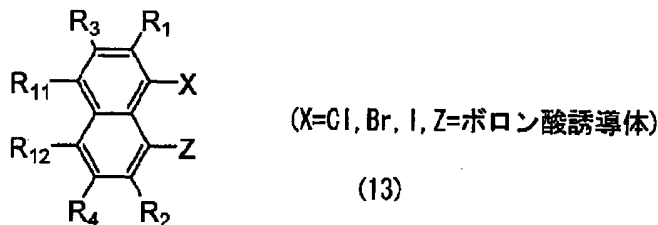


【上記式(9)中、 R_1 ~ R_8 , R_{31} および R_{32} は式(5)のものと同義である。】

スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項11】 下記式(13)で示されるナフタレン誘導体を用い、

【化10】

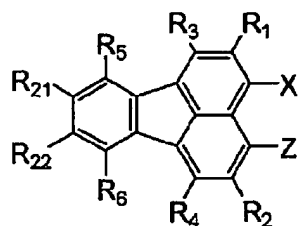


【上記式(13)中、 R_1 ~ R_4 , R_{11} および R_{12} は

式(1)のものと同義である。】

スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【請求項12】 下記式(14)で示されるフルオラン



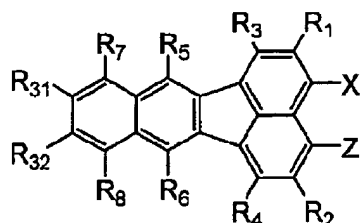
テン誘導体を用い、
【化11】

(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(14)

〔上記式(14)中、R1～R6, R21およびR22は式(3)のものと同義である。〕

スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。



【請求項13】 下記式(15)で示されるベンゾフルオランテン誘導体を用い、

【化12】

(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(15)

〔上記式(15)中、R1～R8, R31およびR32は式(5)のものと同義である。〕

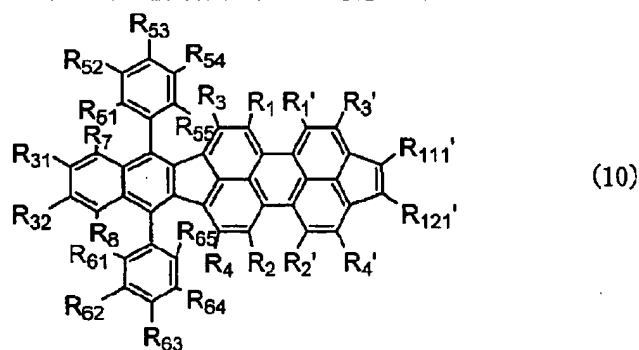
スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。

【請求項14】 請求項2～4の式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、式

(5)で示される3, 4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、非対称の化合物を得るペリレン誘導体の合成方法。

【請求項15】 前記非対称の化合物は下記式(10)で表される化合物である請求項14のペリレン誘導体の合成方法。

【化13】

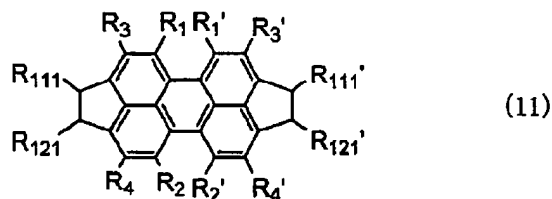


(10)

〔上記式(10)中、R51～R55, R61～R65, R111およびR121は、式(1)におけるR1～R4, R11およびR12と同義である。〕

【請求項16】 前記ペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物である請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化14】



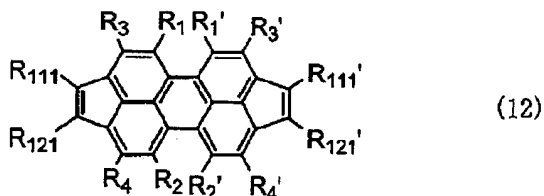
(11)

〔上記式(11)中、R111, R121, R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4, R11およびR12と同義である。〕

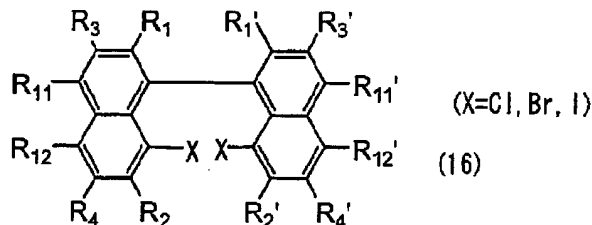
【請求項17】 前記ペリレン誘導体は下記式(12)で表される化合物である請求項1のペリレン誘導体の合

成方法。

【化15】



〔上記式(12)中、R111, R121, R111' および



〔上記式(16)中、R1～R4, R11 およびR12 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基 (基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM2$ 基 (基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11 およびR12 から選ばれる2つ

R121' は、式(1)におけるR1～R4, R11 およびR12 と同義である。]

【請求項18】 少なくともR5 とR6 および/またはR5' とR6' が異なっている請求項4～7のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

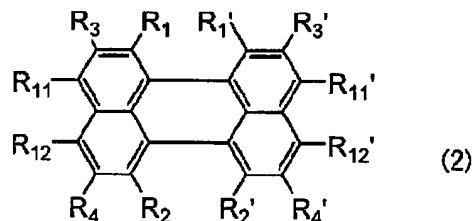
【請求項19】 下記式(16)で示されるビスナフタレン誘導体をカブリングし、

【化16】

以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11 およびR12 と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する請求項1のペリレン誘導体の合成方法。

【化17】



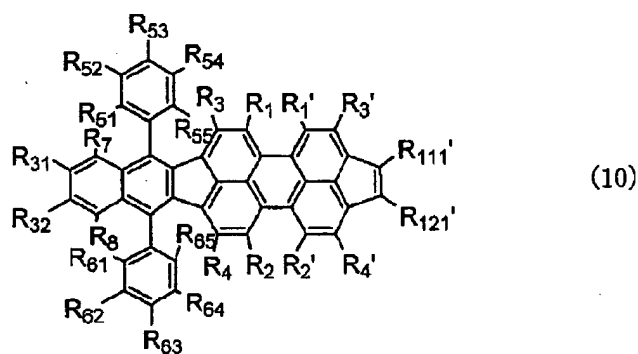
〔上記式(2)中、R1'～R4', R11' およびR12' は、式(1)におけるR1～R4, R11 およびR12 と同義である。R1～R4, R11 およびR12 とR1'～R4', R11' およびR12' は同一でも異なってもよい。]

【請求項20】 請求項1～19のいずれかの方法により得られたペリレン誘導体を含有する有機EL素子。

【請求項21】 前記ペリレン誘導体を発光層に含有する請求項20の有機EL素子。

【請求項22】 下記式(10)で表される構造を有するペリレン誘導体。

【化18】



【上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111およびR121は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】有機EL素子の任意の発光色を得るための手法としてドーピング法があり、アントラセン結晶中に微量のテトラセンをドーピングすることで発光色を青色から緑色に変化させた報告(Jpn. J. Appl. Phys., 10, 527(1971))がある。また積層構造を有する有機薄膜EL素子においては、発光機能を有するホスト物質に、その発光にตอบสนองしホスト物質とは異なる発光を放出する蛍光色素をドーパントとして微量混入させて発光層を形成し、緑色から橙～赤色へ発光色を変化させた報告(特開昭63

—264692号公報)がなされている。

【0005】黄～赤色の長波長発光に関しては、発光材料あるいはドーパント材料として、赤色発振を行うレーザー色素(EPO281381号)、エキサイブレックス発光を示す化合物(特開平2-255788号公報)、クマリン化合物(特開平3-792号公報)、ジシアノメチレン系化合物(特開平3-162481号公報)、チオキサンテン化合物(特開平3-177486号公報)、共役系高分子と電子輸送性化合物の混合物(特開平6-73374号公報)、スクアリリウム化合物(特開平6-93257号公報)、オキサジアゾール系化合物(特開平6-136359号公報)、オキシネイト誘導体(特開平6-145146号公報)、ピレン系化合物(特開平6-240246号公報)がある。

【0006】また、ベンゾフルオランテン誘導体が非常に高い蛍光量子収率を有することは、J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2374-2379に記載されており、特開平10-330295号公報および特開平11-233261号公報では種々のホスト材料にベンゾフルオランテンより誘導されるジベンゾ[f, f']ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン誘導体をドーピングして発光層とした有機EL素子を開示している。

【0007】ところで、このようなベンゾフルオランテン誘導体を包含するペリレン誘導体を合成する場合、下記式(A)、(B)、(C)に示すような出発物質、触媒を用いて合成する手法が一般的であった。

【0008】

【化19】

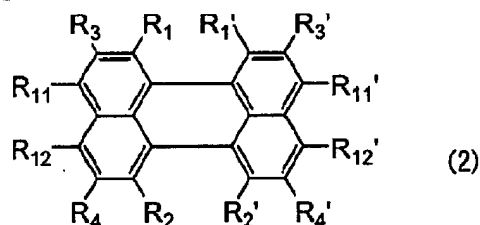
【0013】[上記式(1)中、R1～R4、R11およびR12は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-COM1基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、

い直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは-OCOM3 (基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4、R11およびR12から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4、R11およびR12と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0014】

【化21】

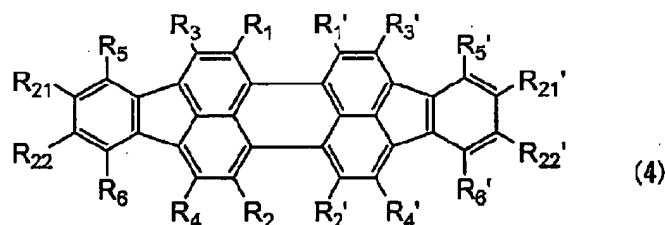
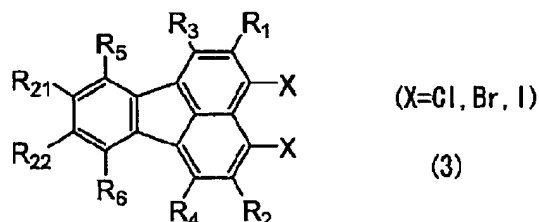


【0015】[上記式(2)中、R1'～R4'、R11'およびR12'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。R1～R4、R11およびR12とR1'～R4'、R11'およびR12'は同一でも異なってもよい。]

(3) 下記式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体をカップリングし、

【0016】

【化22】



【0019】[上記式(4)中、R1'～R6'、R21

【0017】[上記式(3)中、R1～R6、R21およびR22は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-C OOM1基(基中、M1は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2基(基中、M2は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは-OCOM3(基中、M3は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R6、R21およびR22から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

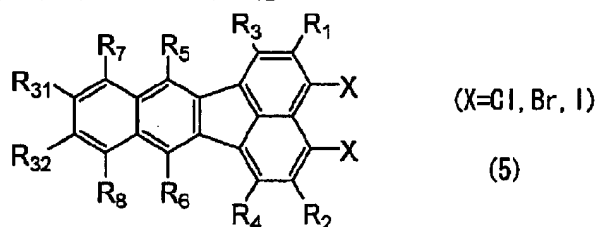
【0018】

【化23】

およびR22'は、式(3)におけるR1～R6、R

21 およびR22 と同義である。R1 ～R6 , R21 およびR22 とR1' ～R6' , R21' およびR22' は同一でも異なってもよい。]

(4) 下記式(5)で示される3, 4-ジハロゲン化



【0021】[上記式(5)中、R1 ～R8 , R31 およびR32 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-COM1 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2 基(基

ベンゾフルオランテン誘導体をカプリングし、

【0020】

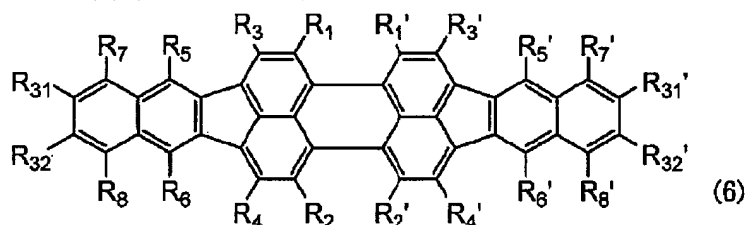
【化24】

中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは-OCOM3 (基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1 ～R8 , R31 およびR32 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。]

下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0022】

【化25】



【0023】[上記式(6)中、R1' ～R8' , R31' およびR32' は、式(5)におけるR1 ～R8 , R31 およびR32 と同義である。R1 ～R8 , R31 およびR32 とR1' ～R8' , R31' およびR32' は同一でも異なってもよい。]

(5) 前記カプリング反応は、触媒を用いてホモ、またはヘテロカプリングする上記(1)～(4)のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

(6) 前記触媒はNi, Pd, Pt, Fe, Co, Ru およびRhのVIII族、またはIB族元素のいずれか1種または2種以上を有するか、これらの元素とCuとの2種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触媒、あるいは金属化合物である上記(5)のペリレン誘

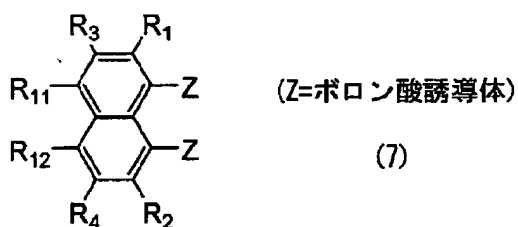
導体の合成方法。

(7) 前記触媒はNiCl₂ (dppe)またはNiCl₂ (dppp)か、またはNi(COD)₂ である上記(5)または(6)のペリレン誘導体の合成方法。

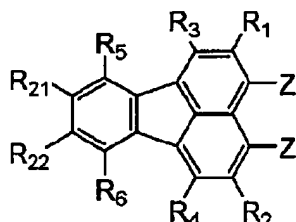
(8) 上記(2)の式(1)で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式(7)で示されるナフチル-1, 8-ジボロン酸誘導体とを用い、

【0024】

【化26】



【0025】[上記式(7)中、R1～R4, R11 およびR12 は式(1)のものと同義である。]



【0027】[上記式(8)中、R1～R6, R21 およびR22 は式(3)のものと同義である。]

スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

(10) 上記(4)の式(5)で示される3,4-ジ

スズキカップリングにより式(2)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

(9) 上記(3)の式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体を用い、

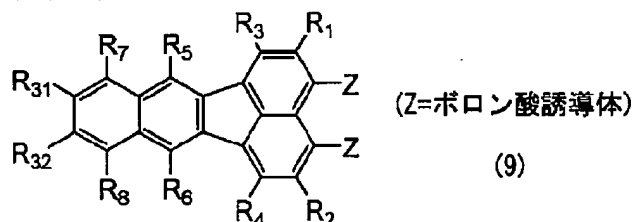
【0026】

【化27】

ハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体と、下記式(9)で示されるジベンゾフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体を用い、

【0028】

【化28】



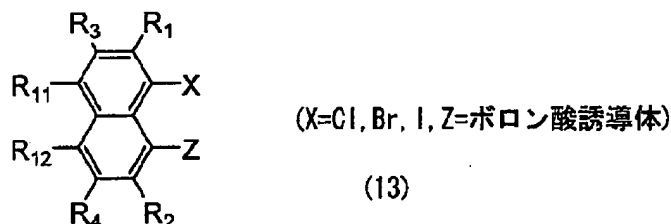
【0029】[上記式(9)中、R1～R8, R31 およびR32 は式(5)のものと同義である。]

スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

(11) 下記式(13)で示されるナフタレン誘導体を用い、

【0030】

【化29】



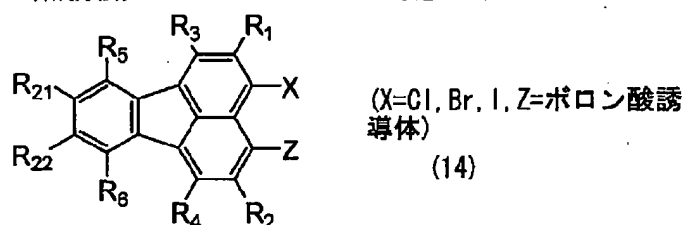
【0031】[上記式(13)中、R1～R4, R11 およびR12 は式(1)のものと同義である。]

スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

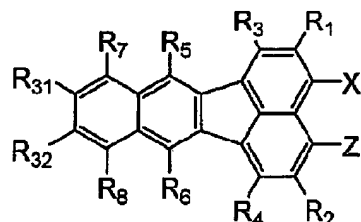
(12) 下記式(14)で示されるフルオランテン誘導体を用い、

【0032】

【化30】



【0033】[上記式(14)中、R1～R6，R21およびR22は式(3)のものと同義である。]
スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。



(13) 下記式(15)で示されるベンゾフルオランテン誘導体を用い、

【0034】

【化31】

(X=Cl, Br, I, Z=ボロン酸誘導体)

(15)

【0035】[上記式(15)中、R1～R8，R31およびR32は式(5)のものと同義である。]
スズキカップリングによりペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法。

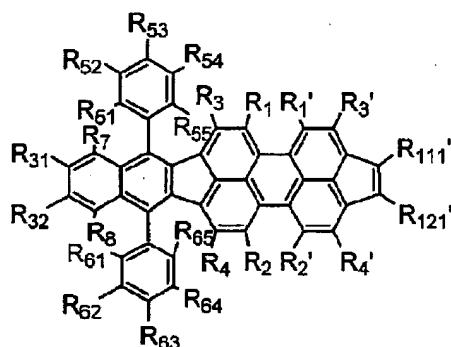
(14) 上記(2)～(4)の式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオラ

ンテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、非対称の化合物を得るペリレン誘導体の合成方法。

(15) 前記非対称の化合物は下記式(10)で表される化合物である上記(14)のペリレン誘導体の合成方法。

【0036】

【化32】



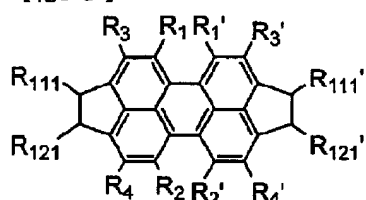
(10)

【0037】[上記式(10)中、R51～R55，R61～R65，R111およびR121は、式(1)におけるR1～R4，R11およびR12と同義である。]

(16) 前記ペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物である上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0038】

【化33】



(11)

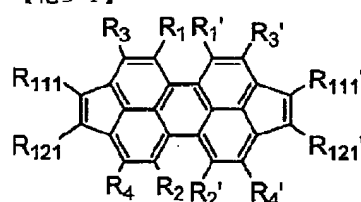
【0039】[上記式(11)中、R111，R121，R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4，R11およびR12と同義である。]

(17) 前記ペリレン誘導体は下記式(12)で表される化合物である上記(1)のペリレン誘導体の合成方

法。

【0040】

【化34】



(12)

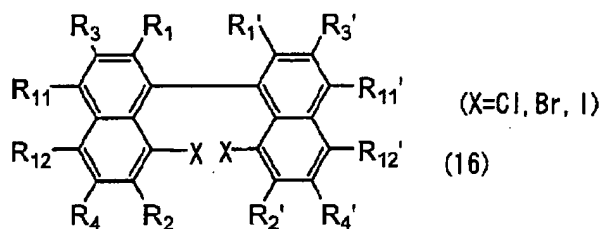
【0041】[上記式(12)中、R111，R121，R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4，R11およびR12と同義である。]

(18) 少なくともR5とR6および/またはR5'とR6'が異なっている上記(4)～(7)のいずれかのペリレン誘導体の合成方法。

(19) 下記式(16)で示されるビスナフタレン誘導体をカップリングし、

【0042】

【化35】



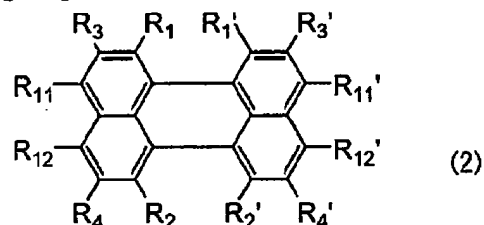
【0043】[上記式(16)中、R1～R4, R11 およびR12 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOM1$ 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM2$ 基(基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM3$ (基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R4, R11 およびR12 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは

縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1～R4, R11 およびR12 と同様である。]

下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成する上記(1)のペリレン誘導体の合成方法。

【0044】

【化36】



【0045】[上記式(2)中、R1'～R4', R11' およびR12' は、式(1)におけるR1～R4, R11 およびR12 と同義である。R1～R4, R11 およびR12 とR1'～R4', R11' およびR12' は同一でも異なってもよい。]

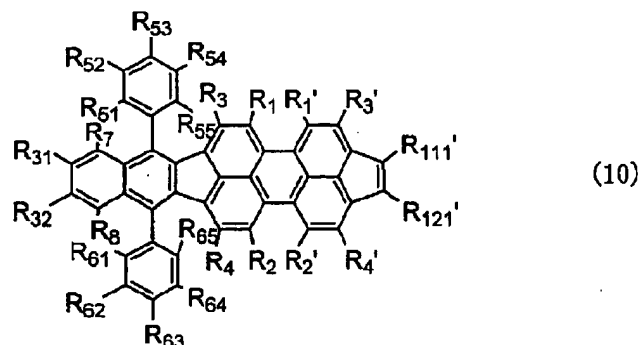
(20) 上記(1)～(19)のいずれかの方法により得られたペリレン誘導体を含有する有機EL素子。

(21) 前記ペリレン誘導体を発光層に含有する上記(20)の有機EL素子。

(22) 下記式(10)で表される構造を有するペリレン誘導体。

【0046】

【化37】



【0047】[上記式(10)中、R51～R55, R61～R65, R111 およびR121 は、式(1)におけるR

1～R4, R11 およびR12 と同義である。]

【0048】

【発明の実施の形態】本発明の合成方法は、ペリレン誘導体を得るにあたり、出発物質をハロゲン化し、カップリングするか、ハロゲン化した出発物質と、ボロン化した出発物質を用い、これらをスズキカップリングするか、これらを併用するものである。

【0049】このような合成方法を用いることにより、目的とするペリレン誘導体を極めて効率よく合成することができ、その収率は90%以上にも達することができる。また、対称性を有しない目的物も上記いずれかの合成方法、あるいはこれらを組み合わせることによって比較的容易に合成することができ、従来あまり使用されることがなかった非対称の化合物の利用用途が拡大する。

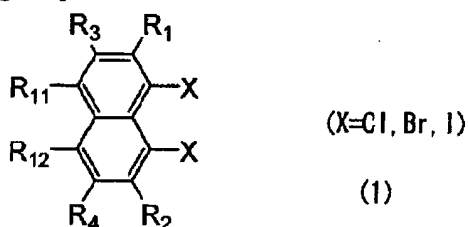
【0050】以下、各態様毎に本発明の合成方法をより詳細に説明する。

【0051】[第1の態様：ハロゲン化によるカップリング] 本発明の第1の態様である合成方法は、下記式

(1) で示される1, 8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体をハロゲン化してカップリングし、下記式(2)に示されるペリレン誘導体を合成するものである。

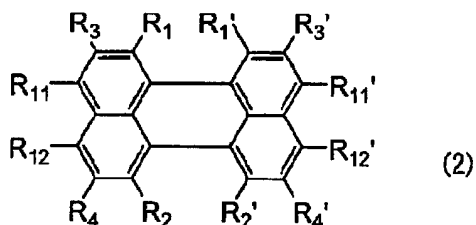
【0052】

【化38】



【0053】

【化39】



【0054】上記式(1)について説明すると、式

(1) 中、R1 ~ R4, R11 および R12 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換ま

たは未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、-COOM1基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、-COM2基(基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは-OCOM3(基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1 ~ R4, R11 および R12 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。これらの炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環が置換基を有する場合の置換基はR1 ~ R4, R11 および R12 と同様である。

【0055】なお、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0056】また、式(1)において、R1 ~ R4, R11 および R12 は直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、直鎖、分岐または環状のアルケニル基、直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、および直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基は置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、炭素数4~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルコシアルコキシ基、炭素数2~20のアルケニルオキシ基、炭素数4~20のアラルキルオキシ基、炭素数5~20のアラルキルオシアルコキシ基、炭素数3~20のアリールオキシ基、炭素数4~20のアリールオシアルコキシ基、炭素数5~20のアリールアルケニル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数2~20のアルコシアルキルチオ基、炭素数2~20のアルキルチオアルキルチオ基、炭素数2~20のアルケニルチオ基、炭素数4~20のアラルキルチオ基、炭素数5~20のアラルキルオシアルキルチオ基、炭素数5~20のアラルキルチオアルキルチオ基、炭素数3~20のアリールチオ基、炭素数4~20のアリールオシアルキルチオ基、炭素数4~20のアリールチオアルキルチオ基、炭素数4~20のヘテロ原

子含有の環状アルキル基、あるいはハロゲン原子などで単置換または多置換されていてもよい。さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、さらに炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のアリール基、炭素数4～10のアラルキル基などで置換されていてもよい。

【0057】式(1)において、R1～R4、R11およびR12のアラルキル基、アラルキルオキシ基、アラルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、およびアリールチオ基中のアリール基は置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数4～20のアラルキル基、炭素数3～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコシアルキル基、炭素数2～20のアルコシアルキルオキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルオキシアルキル基、炭素数3～20のアルケニルオキシアルキルオキシ基、炭素数4～20のアラルキルオキシ基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルキル基、炭素数5～20のアラルキルオキシアルキルオキシ基、炭素数3～20のアリールオキシ基、炭素数4～20のアリールオキシアルキル基、炭素数4～20のアリールオキシアルキルオキシ基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数3～20のアルケニルカルボニル基、炭素数5～20のアラルキルカルボニル基、炭素数4～20のアリールカルボニル基、炭素数2～20のアルコシカルボニル基、炭素数3～20のアルケニルオキシカルボニル基、炭素数5～20のアラルキルオキシカルボニル基、炭素数4～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2～20のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数3～20のアルケニルカルボニルオキシ基、炭素数5～20のアラルキルカルボニルオキシ基、炭素数4～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数4～20のアラルキルチオ基、炭素数3～20のアリールチオ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アミノ基、炭素数1～20のN-モノ置換アミノ基、炭素数2～40のN、N-ジ置換アミノ基などの置換基で単置換あるいは多置換されていてもよい。

【0058】さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、さらに炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基などで置換されていてもよい。

【0059】式(1)において、R1～R4、R11およびR12のアミノ基は置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20のアラルキル基、あるいは炭素数3～20のアリール基で単置換またはジ置換されていてもよい。

【0060】さらに、R1～R4、R11およびR12から選ばれる隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成していてもよい。

【0061】式(1)において、ナフタレン誘導体の1、8位にはハロゲン元素Xを結合させ、ハロゲン化させる。ハロゲン化に用いるハロゲン元素Xとしては、Cl、BrおよびIのいずれであってもよく、これらのなかでも特にBrが好ましい。2つのハロゲン元素Xは、同一でも異なってもよいが、通常は同一になる。

【0062】式(1)で表される化合物は、前記ハロゲン元素で修飾された後、カップリングされる。カップリングは、種々の公知の手法を用いることが可能であるが、本発明では特に触媒を用いてホモ、またはヘテロカップリング反応を行わせる手法が好ましい。

【0063】反応に用いられる触媒としては、上記カップリング反応を行わせることができるものであれば特に限定されるものではなく、種々の触媒を用いることができる。具体的には、Ni、Pd、Pt、Fe、Co、RuおよびRh等のCuを除くVIII族、またはIB族元素のいずれか1種または2種以上を有するか、これらの元素とCuとの2種以上の元素を有する金属触媒、もしくは金属錯体触媒、あるいは金属化合物等を挙げることができる。

【0064】これらの触媒のなかでもニッケル触媒が好ましく、Ni触媒としては、種々の態様のものを用いることが可能であるが、具体的にはNi触媒は[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロニッケル(II)〔以下: $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 〕、[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II)〔以下: $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 〕、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、またはニッケルビス(1, 5-シクロオクタジエン)〔以下: $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 〕等を挙げることができる。この場合、 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ または $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ を用いるとグリニヤールカップリングとなる。

【0065】カップリング反応の条件は、用いる材料、触媒により異なるが、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いた反応を例に挙げると、DMF等の溶媒に、ハロゲン化したナフタレン誘導体を、好ましくは0.01～10 mol/l、特に0.05～1 mol/l程度溶解させ、そこへニッケル触媒[$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 等]を混合する。このとき、用いる触媒の量は、通常等モル量でよいが、触媒の一部に活性を失う場合があることを考えると、好ましくは等モル～1.5倍量、特に等モル～1.2倍量程度がよい。また、必要により、シクロオクタジエン(COD)を、ハロゲン化ナフタレンに対して2～10倍 mol、ピピリジンハロゲン化ナフタレン誘導体の0.5～5倍 mol加えて、50～100℃、特に60～90℃で、0.5～12時間、特

に1〜5時間程度反応させる。反応後、塩酸水溶液及びメタノール等を加えて目的物を沈澱させて回収すればよい。

【0066】このようなハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、式(2)で示されるような化合物が得られる。

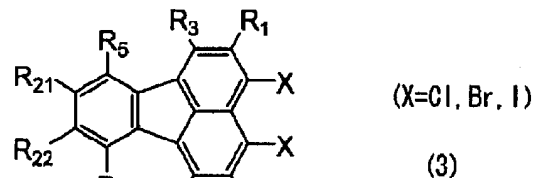
【0067】式(2)中、 $R_1' \sim R_4'$ 、 R_{11}' および R_{12}' は、式(1)における $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と同義である。 $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と $R_1' \sim R_4'$ 、 R_{11}' および R_{12}' は同一でも異なっているものもよいが、異なっているものが好ましい。

【0068】本発明の第1の態様であるハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、下記式(3)で示される3, 4-ジハロゲン化フ

ルオランテン誘導体をカップリングし、下記式(4)に示されるペリレン誘導体を合成することもできる。

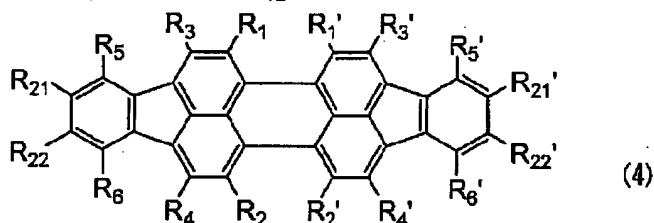
【0069】

【化40】



【0070】

【化41】



【0071】上記式(3)において、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} は、式(1)の $R_1 \sim R_4$ 、 R_{11} および R_{12} と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0072】すなわち、式(3)中、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COM_1$ 基(基中、 M_1 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-COM_2$ 基(基中、 M_2 は水素原子、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未

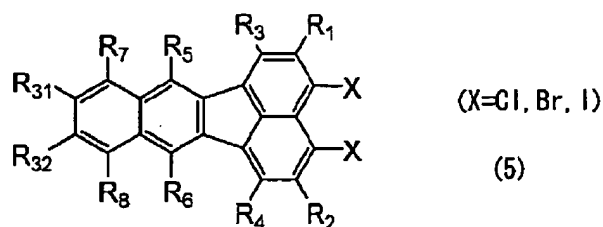
置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアミノ基を表す)、あるいは $-OCOM_3$ (基中、 M_3 は置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有しているもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香族環を形成しているもよい。

【0073】式(4)中、 $R_1' \sim R_6'$ 、 R_{21}' および R_{22}' は、式(3)における $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} と同義である。 $R_1 \sim R_6$ 、 R_{21} および R_{22} と $R_1' \sim R_6'$ 、 R_{21}' および R_{22}' は同一でも異なっているもよい。

【0074】本発明の第1の態様であるハロゲン化ナフタレンの、好ましくは触媒を用いたカップリング反応により、下記式(5)で示される3, 4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体をカップリングし、下記式(6)に示されるペリレン誘導体を合成することもできる。

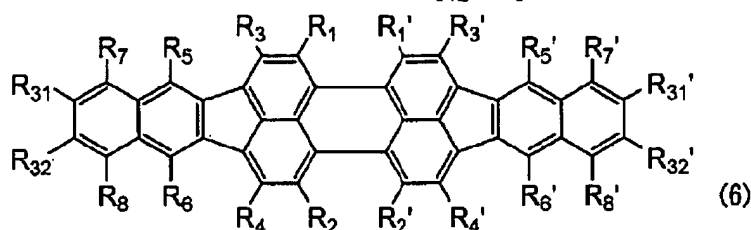
【0075】

【化42】



【0076】

【化43】



【0077】上記式(5)において、R1～R8, R31 およびR32 は、式(1)のR1～R4, R11 および R12 と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0078】すなわち、上記式(5)中、R1～R8, R31 およびR32 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニルチオ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアラルキルオキシ基、置換または未置換のアラルキルチオ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-\text{COM1}$ 基(基中、M1 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、 $-\text{COM2}$ 基(基中、M2 は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)、あるいは $-\text{COM3}$ (基中、M3 は置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)を表し、さらに、R1～R8, R31 およびR32 から選ばれる2つ以上の隣接する基は互いに結合あるいは縮合して、置換している炭素原子と共に、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、芳香族環、あるいは縮合芳香

族環を形成していてもよい。

【0079】上記式(6)中、R1'～R8', R31' およびR32' は、式(5)におけるR1～R8, R31 およびR32 と同義である。R1～R8, R31 およびR32とR1'～R8', R31' およびR32' は同一でも異なってもよい。

【0080】また、上記式(6)において、好ましくは少なくともR5とR6 および/またはR5'とR6' が異なっているとよい。このような非対称構造を有することにより、有機EL用材料として、オレンジ～赤色の発光材料、もしくは電子または正孔輸送材料を得ることができる。

【0081】また、溶解製が向上し材料の精製が容易になり、昇華精製時の分解性を抑制することもでき、蛍光性も向上する。さらに、同一または異分子との相互作用を減らすことができ、EL素子の蛍光輝度が向上し、濃度消光性が抑制されるためELドープメントとしてのマージンが向上し、設計の自由度が向上する。

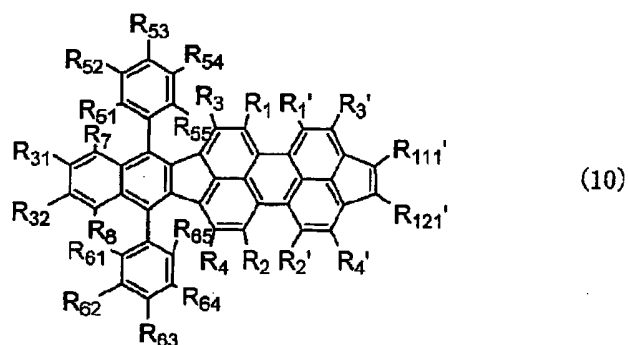
【0082】さらに、上記の式(1)で示される1,8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体、および式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体のいずれか1種または2種を用い、ヘテロカップリングにより非対称の化合物を得ることもできる。

【0083】このように、本発明方法を用いることにより、容易に非対称の化合物を自由に製造することができ、目的化合物の収率も飛躍的に向上する。

【0084】このような非対称の化合物は、式(1)、(3)、(5)の組み合わせにより得られるものであれば、特に限定されるものではないが、本発明では特に、下記式(10)で表される化合物が好ましい。

【0085】

【化44】



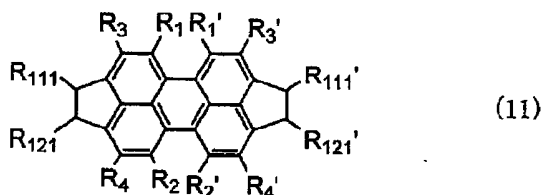
【0086】上記式(10)中、R51～R55、R61～R65、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。また、R1～R4、R1'～R4'、R31およびR32は、式(1)のものと同様である。

【0087】このような構造とすることにより、有機EL用材料として、オレンジ～緑色の発光材料、もしくは電子、または正孔輸送材料を得ることができる。

【0088】さらに、前記式(2)で表されるペリレン誘導体は下記式(11)で表される化合物であることが好ましい。

【0089】

【化45】



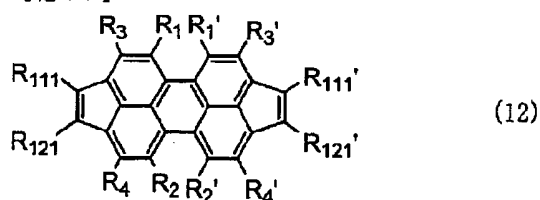
【0090】上記式(11)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。

【0091】あるいは、上記式(2)で表されるペリレ

ン誘導体は下記式(12)で表される化合物であってもよい。

【0092】

【化46】



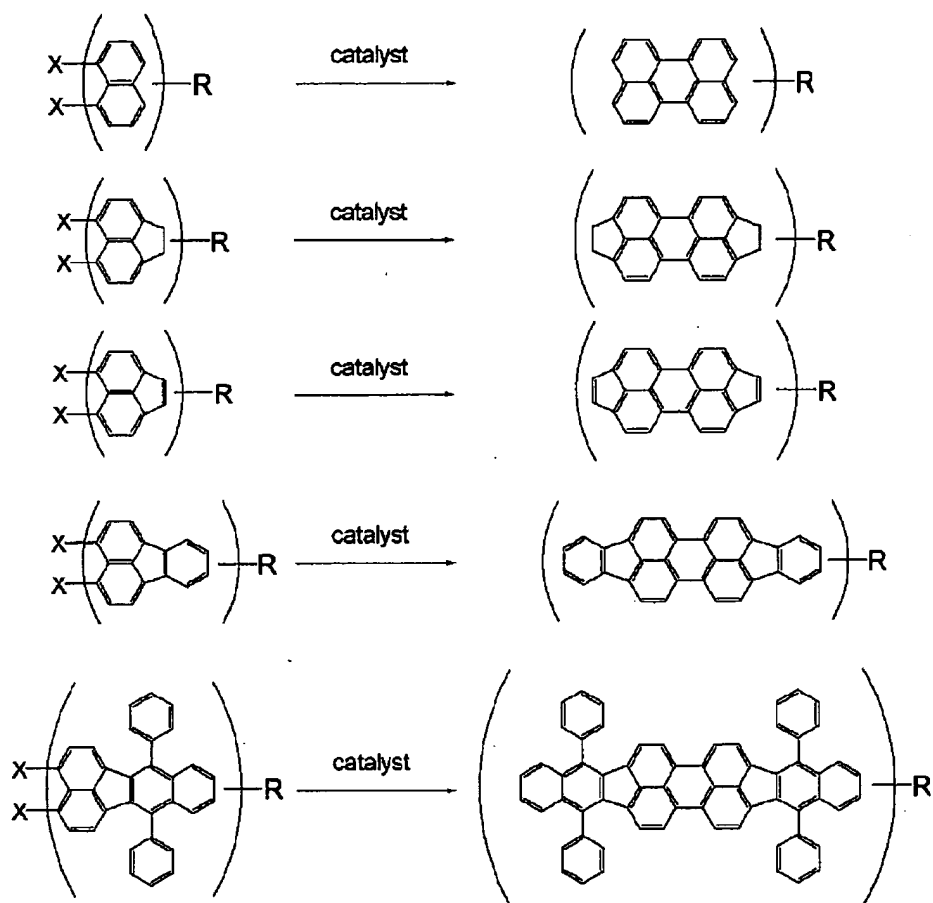
【0093】上記式(12)中、R111、R121、R111'およびR121'は、式(1)におけるR1～R4、R11およびR12と同義である。

【0094】上記式(11)で表される化合物と、式(12)で表される化合物とは、明確に区別されるものではなく、共役電子の状態により、式(11)で表される化合物となったり、式(12)で表される化合物となったりする場合がある。しかしながら、本発明においては式(12)で表される化合物の状態がより好ましい。

【0095】以下に、これらの合成方法の合成スキームを示す。

【0096】

【化47】



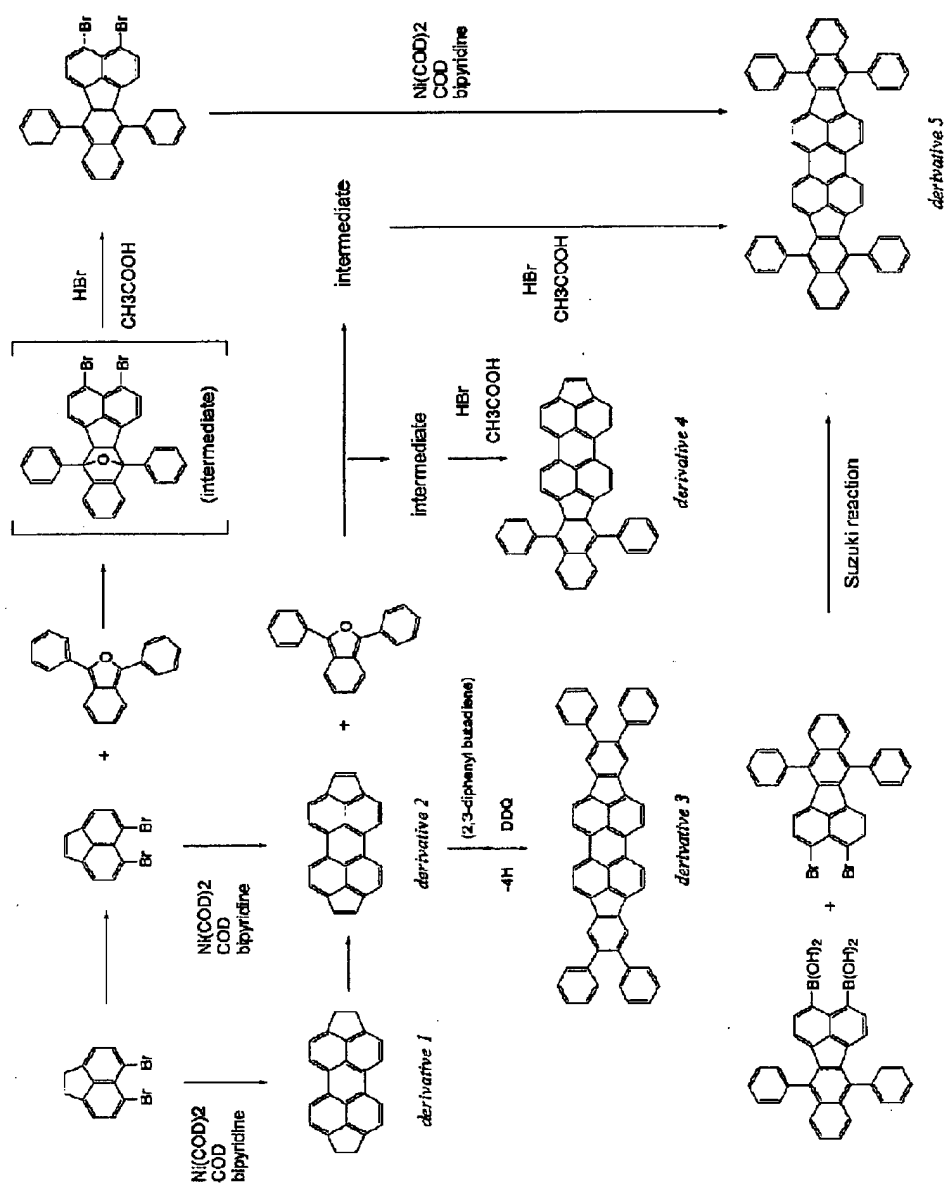
x=Cl,Br,I

catalyst for example:

Ni(COD)₂
COD
bipyridine

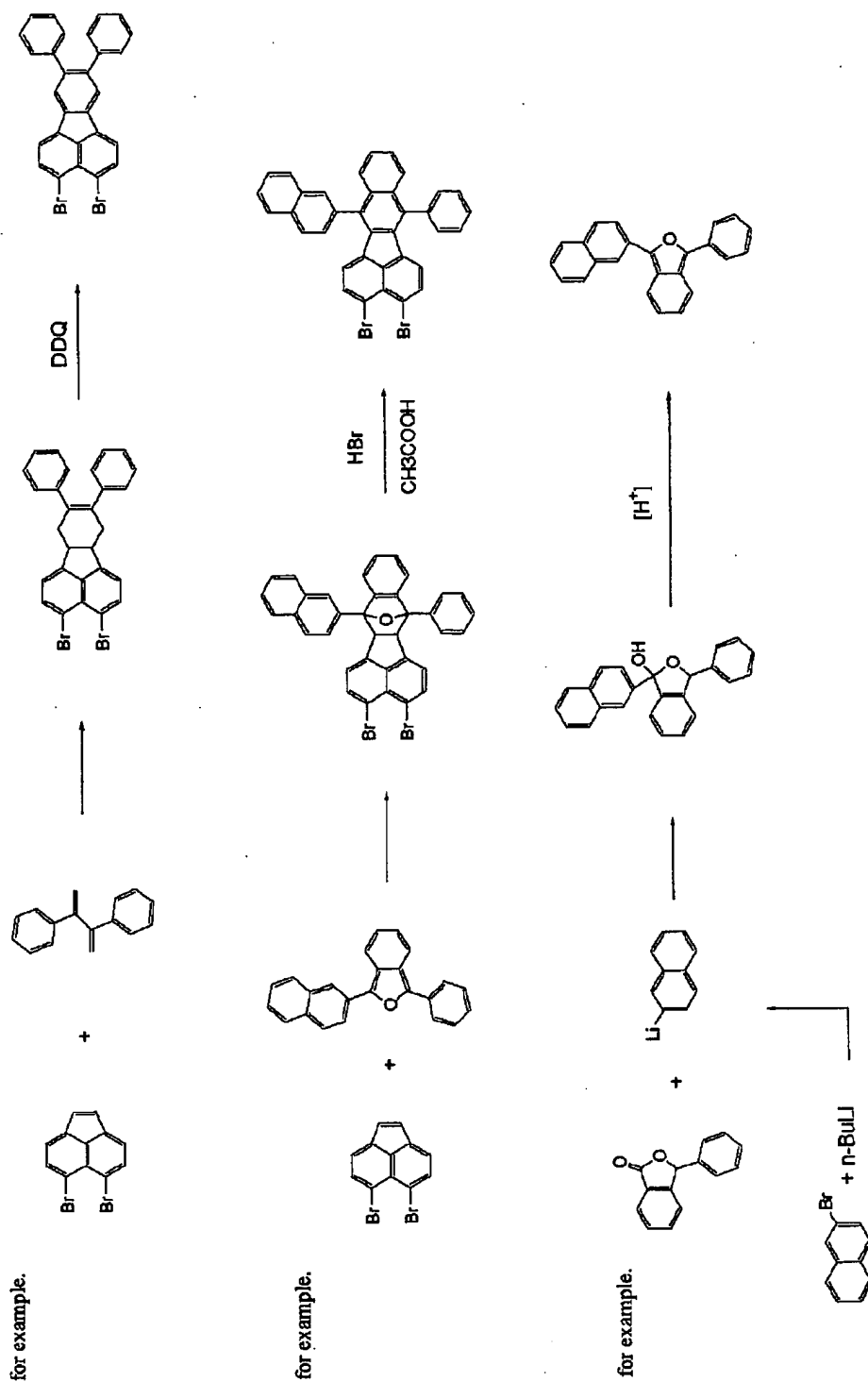
【0097】

【化48】



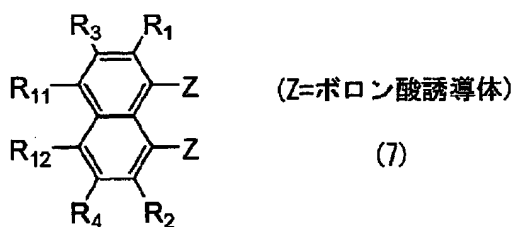
【0098】

【化49】



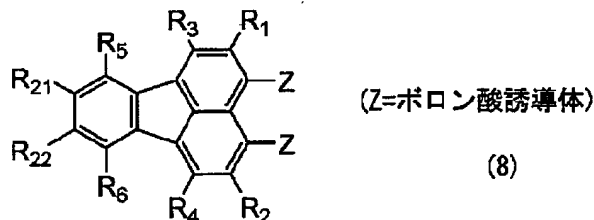
【0099】〔第2の態様：ボロン酸誘導体によるスズキカップリング〕本発明の第2の態様である合成方法は、式（1）で示される1，8-ジハロゲン化ナフタレン誘導体と、下記式（7）で示されるナフチル-1，8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式（2）のペリレン誘導体を合成するペリレン誘導体の合成方法である。

【0100】
【化50】



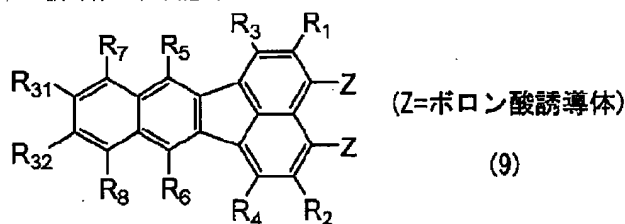
【0101】上記式(7)において、R1～R4, R11およびR12は、式(1)におけるR1～R4, R11およびR12と同義である。Zで表されるボロン酸誘導体は、通常 $B(OH)_2$ で表されるボロン酸が用いられるが、同等の作用を有する誘導体も含まれる。

【0102】スズキカップリング反応は、例えば反応不活性溶媒中で、塩基及びパラジウム触媒の存在下、室温～125℃の温度で10分間～24時間、式(1)と式(7)の化合物を処理して反応生成物を得る。



【0106】上記式(8)において、R1～R6およびR21, R22は、式(3)におけるR1～R6およびR21, R22と同義である。

【0107】さらに、式(5)で示される3,4-ジハロゲン化ベンゾフルオランテン誘導体と、下記式(9)



【0109】以下に、これらの合成方法の合成スキームを示す。

【0103】用いる溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば芳香族炭化水素系(例えばベンゼン、トルエンなど)、エーテル系(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなど)、アミド系(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル系(例えば酢酸エチルなど)、アルコール系(例えばメタノールなど)、ケトン系(例えばアセトン、シクロヘキサノンなど)などが挙げられる。

【0104】また、式(3)で示される3,4-ジハロゲン化フルオランテン誘導体と、下記式(8)で示されるフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式(4)のペリレン誘導体を合成することもできる。

【0105】

【化51】

で示されるジベンゾフルオランテノ-1,8-ジボロン酸誘導体とを用い、スズキカップリングにより式(6)のペリレン誘導体を合成することもできる。

【0108】

【化52】

【0110】

【化53】